

PAT-NO: JP02002109793A

DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 2002109793 A

TITLE: MANUFACTURING METHOD OF OPTICAL
INFORMATIONRECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: April 12, 2002

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOIKE, MASASHI	N/A
MIHARA, NORIHIKO	N/A
KOIDE, TETSUHIRO	N/A
YANAGIMACHI, MASATOSHI	N/A
TAKAHASHI, HIDEKAZU	N/A
KIYONO, KAZUHIRO	N/A
MISAWA, TSUTAYOSHI	N/A

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMITSUI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP2000343827

APPL-DATE: November 10, 2000

INT-CL (IPC): G11B007/26, B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording medium having an excellent recording characteristic which makes it possible to preserve a pigment solution used for forming the film of the recording layer of an optical recording medium and the recovered pigment solution for a long time, and stabilizes the composition of the recording film.

SOLUTION: When the optical recording medium having at least the recording

layer containing the pigment and a metallic reflecting layer is prepared on a supporting substrate, the recording layer is obtained by dissolving the pigment in a solvent containing as a main component a hydrocarbon-based solvent whose concentration is controlled below a concentration at which a peroxide causes the oxidizing decomposition of the pigment contained in the recording layer, coating the supporting substrate with the obtained pigment solution and drying it to form the recording film.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2002-577728

DERWENT-WEEK: 200262

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of optical information recording
medium involves dissolving pigment in solvent and
applying the solution on substrate, and drying solution to
form film

INVENTOR: KIYONO K; KOIDE T ; KOIKE M ; MIHARA N ; MISAWA T ;
TAKAHASHI H
; YANAGIMACHI M

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI CHEM INC [MITA]

PRIORITY-DATA: 2000JP-343827 (November 10, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 2002109793 A</u>	April 12, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2002109793A	N/A	2000JP-343827
November 10, 2000		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	B41M5/26	20060101
CIPS	G11B7/24	20060101
CIPS	G11B7/244	20060101
CIPS	G11B7/26	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002109793 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A pigment is dissolved in hydrocarbon-based solvent to form a pigment solution. The solution is applied on a substrate and dried to form a recording layer film. The obtained optical information recording medium

further has a metal reflection layer. The peroxide concentration of the solution is maintained less than predetermined concentration. The peroxide does not generate oxidative degradation of the pigment.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for method of storing collected pigment solution in a copper container.

USE - To obtain optical information recording medium.

ADVANTAGE - The recording medium has excellent recording characteristics.

Since the moisture content and peroxide concentration of the pigment solution is maintained, the reaction of organic coloring matter in the solution and peroxide does not occur. Decomposition and change of organic coloring matter are inhibited. Since the record film composition is stable, impurities are not formed, and hence pigment solution for forming films and collected pigment solution are preserved for long-period.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Method: The surplus pigment solution is collected and recycled during film formation. The recording layer is formed by spin coating. The collected pigment solution is stored in an inert gas atmosphere. A portion of the re-circulation process of purification is carried out by using hydrocarbon based solvent. Preferred Compounds: The solvent is 7-9C hydrocarbon group solvent. The pigment is selected from pyrromethane group metal complex or phthalocyanine group pigment. Preferred Composition: 5-25 ppm of an antioxidant is added to the solvent. A metal compound which accelerates the heat decomposition of the pigment is added. The peroxide concentration is maintained less than 50 ppm, preferably less than 500 ppm, after repeating

purification distillation.

Dipyrromethane metal complex pigment was dissolved in 1,2-dimethyl cyclohexane and butylated hydroxy toluene (10 ppm) to form a pigment solution. The solution was filtrated, and applied on a polycarbonate substrate by spin coating, to form a recording layer. Peroxide concentration was 1.4 ppm. The formed recording layer was dried at 80degreesC for 1 hour. SD1700 (ultraviolet (UV) rays curable acrylic ground resin) was applied on a metal reflection layer and cured. Subsequently, the substrate was provided on the cured resin. Z 8421H (UV rays curable type radical property adhesive) was applied on the substrate and UV ray was irradiated to obtain an optical information recording medium. The recording medium had favorable record characteristics, jitter value of 7.6% and record power of 9.0 mw. The pigment solution was stored in a copper container at room temperature for 1 month, and peroxide concentration after 1 month was evaluated as 1.5 ppm and was found that the concentration was not increased excessively.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM DISSOLVE PIGMENT

SOLVENT APPLY SOLUTION SUBSTRATE DRY FORM FILM

DERWENT-CLASS: G05 P75 T03

CPI-CODES: G06-D07;

EPI-CODES: T03-B01E1B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-163614

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-458177

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-109793

(P2002-109793A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F 1	テ-ヨ-ト(参考)
G 11 B 7/26	5 3 1	G 11 B 7/26	5 3 1 2 H 1 1 1
B 41 M 5/26		7/24	5 1 6 5 D 0 2 9
G 11 B 7/24	5 1 6	B 41 M 5/26	Y 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. 公開請求 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-343827(P2000-343827)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区麹町三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年11月10日 (2000.11.10)	(72) 発明者	小池 正士 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内
		(72) 発明者	三原 記彦 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内
		(74) 代理人	100088328 弁理士 金田 輝之 (外2名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 光情報記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光記録媒体の記録層成膜用色素溶液及び色素回収液の長期保存を可能とし、記録層組成を安定化させ、優れた記録特性を有する記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持基板の上に、少なくとも、色素を含有する記録層、金属反射層を有する光記録媒体の製造方法において、前記記録層を、過酸化物濃度が記録層に含有される色素の酸化分解を起こさない所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒を主成分とする溶剤に、前記色素を溶解し、得られた色素溶液を塗布、乾燥して成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基板の上に、少なくとも、色素を含有する記録層、金属反射層を有する光記録媒体の製造方法において、前記記録層を、過酸化物濃度が記録層に含有される色素の酸化分解を起こさない所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒を主成分とする溶剤に、前記色素を溶解し、得られた色素溶液を塗布、乾燥して成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項2】 記録層をスピンドルコート法により成膜することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 炭素数7～9の炭化水素系溶媒を主成分とする溶剤を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記炭化水素系溶媒は、精製蒸留を繰り返した後、その精製分を還留処理して前記過酸化物濃度が所定濃度以下に制御されたものである請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 酸化防止剤が5 ppm以上25 ppm以下添加された溶媒を用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記スピンドルコート法による成膜の際の余剰の色素溶液を回収し再利用する請求項2乃至5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記記録層に用いる色素がビロメテン系金属錯体から選択されるものであり、前記過酸化物濃度を50 ppm以下に制御したことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 前記記録層に用いる色素がフタロシアニン系色素であり、前記過酸化物濃度を200 ppm以下に制御したことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 前記記録層に用いる色素がフタロシアニン系色素であって、該フタロシアニン色素の熱分解を促進する金属化合物を添加またはフタロシアニンの置換基として導入したものを用い、前記過酸化物濃度を500 ppm以下に制御したことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載の、過酸化物濃度が所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒、該溶媒に色素を溶解して得られた色素溶液、あるいは回収色素溶液のいずれか1つを鋼製金属容器に保管する方法。

【請求項11】 過酸化物濃度が所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒、該溶媒に色素を溶解して得られた色素溶液、あるいは回収色素溶液のいずれか1つを不活性ガス雰囲気下で保管する請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に基板上に色素を含有する記録層を有する光記録媒体の製

造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光で記録を行うディスク媒体のうち、記録が1度だけ可能な追記型コンパクトディスクはCD-Rと呼ばれ、通常の再生専用CD-ROMと再生互換を持つことから多くの人に利用されている。また、CDよりも高い記録密度を有するデジタルバーサタイルディスク(DVD)でも記録可能な媒体の開発が進められており、その中で追記型のDVDRがDVD-ROMとの互換性の高さから普及が期待されている。これら追記型媒体は、記録層に有機色素を用いており、レーザー光の照射を受けた色素が局部的に加熱され、分解・変形・気化・溶融等の化学的ないし物理的变化を起こすことによってビットを形成し、情報の記録を可能としている。

【0003】 ところで、当該有機色素は、通常、適当な溶媒に溶解して簡便なスピンドルコーティング法により基板上に成膜される。そのため、記録層を形成する際のスピンドルコーティング条件、とりわけ、安定に均一な色素膜の膜厚、膜質を確保するための塗布溶剤の選択はきわめて重要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる中、有機色素のスピンドルコーティング法において、好ましい溶剤としては、室温環境下において、通常、40 nm～200 nmの範囲から選択された所定の色素膜厚で、公差10%以下の均一成膜を想定した場合、下記の項目を同時に満足するような溶剤群から適宜、混合使用も含めて選択されてきた。

【0005】 (1) 適正な蒸発速度を有する：沸点100～150°C、望ましくは120～140°C

(2) 適正な色素溶解度を有する：溶解度15 g/l以上

(3) 基板を溶解しない：通常、基板はポリカーボネートなどの透明樹脂基板が用いられており、これら樹脂基板を溶解しない溶剤が選択される。

【0006】 とりわけ、これまで良好な特性が期待される多様な有機色材材料を、より好適に溶解させるための溶剤選択基準(2)が重視されてきており、それに着目した技術開示が多かった。

【0007】 例えば、特開平4-332930号公報には、混合溶媒を使用して世販基板にダメージを与えない範囲で色素溶解度を最大限に確保し、均一な塗布膜を形成する方法が開示されている。また、特開平11-339334号公報には、従来溶解困難なアゾ色素をフッ素化アルコール溶剤と脂肪族アルコール溶剤との混合溶媒を使用した塗布方法が開示されている。さらには、特開平10-222884号公報には、ヒドロキシカルボン酸エステル溶媒から特異なフタロシアニン色素を成膜し、反射率制御を実施した事例が開示されている。

【0008】 然るに、これらの事例においては、時とし

て長時間の溶剤安定性が不十分なため、安定なスピントート膜が得難いという不具合が生じる場合があり、その結果、作製したディスクに欠陥が多数あつたり、反射率、感度、ジッター品位などの記録信号特性に大きなバラツキが発生することがあった。このように、従来の塗布溶媒の開示例においては、色素を溶解させた際の溶液安定性に関しては一切言及がなく、当然、管理方法の記載もなかった。

【0009】また、製造コスト低減を目的に、例えば、特開2000-70824のような色素回収を行う製造方法が提案されているが、色素を何度も繰り返し使用する際の溶液安定性については何ら考慮されていない。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らの詳細な検討によれば、これらの不具合は、特に極性溶媒を主体とした溶媒を用いた場合に、色素を溶解した塗布溶液／溶媒と水分との汚染が経時に無視できなくなり、塗膜欠陥が増加し、また、非極性溶媒を用いた場合には、得てして、溶媒中に過酸化物の混入もしくは生成が確認されており、それが色素の退色を引き起こし、結果、成膜された膜の品質を著しく損ねていた。また、色素溶液を回収して再利用する場合、回収プロセスで過酸化物の混入が起こり、有機色素や添加物などの分解反応を促進し、結果、回収の度ごとに著しく色素純度を低下させていた。

【0011】本発明者らは、これらの原因究明に基づき、鋭意検討を行った結果、良好なスピントート膜を安定に得るために、溶液状態での水分及び過酸化物濃度の管理を徹底する。さらに溶剤自体の保管や回収溶液の保管方法を改善することで、長期間にわたり良質のスピントート膜が形成できることを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち本発明は、

1) 支持基板の上に、少なくとも、色素を含有する記録層、金属反射層を有する光記録媒体の製造方法において、前記記録層を、過酸化物濃度が記録層に含有される色素の酸化分解を起こさない所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒を主成分とする溶剤に、前記色素を溶解し、得られた色素溶液を塗布、乾燥して成膜することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

2) 記録層をスピントート法により成膜することを特徴とする1)に記載の製造方法。

3) 炭素数7～9の炭化水素系溶媒を主成分とする溶剤を用いることを特徴とする1)又は2)に記載の製造方法。

4) 前記炭化水素系溶媒は、精製蒸留を繰り返した後、その精製分を還留処理して前記過酸化物濃度が所定濃度以下に制御されたものである1)乃至3)のいずれかに記載の製造方法。

5) 酸化防止剤が5ppm以上25ppm以下添加された溶媒を用いることを特徴とする1)乃至4)のいず

10

20

30

40

50

れかに記載の製造方法。

6) 前記スピントート法による成膜の際の余剰の色素溶液を回収し再利用する2)乃至5)のいずれかに記載の製造方法。

7) 前記記録層に用いる色素がピロメテン系金属錯体から選択されるものであり、前記過酸化物濃度を50ppm以下に制御したことを特徴とする1)乃至6)のいずれかに記載の製造方法。

8) 前記記録層に用いる色素がフタロシアニン系色素であり、前記過酸化物濃度を200ppm以下に制御したことを特徴とする1)乃至6)のいずれかに記載の製造方法。

9) 前記記録層に用いる色素がフタロシアニン系色素であって、該フタロシアニン色素の熱分解を促進する金属化合物を添加またはフタロシアニンの置換基として導入したものを用い、前記過酸化物濃度を500ppm以下に制御したことを特徴とする1)乃至6)のいずれかに記載の製造方法。

10) 1)乃至9)のいずれかに記載の、過酸化物濃度が所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒、該溶媒に色素を溶解して得られた色素溶液、あるいは回収色素溶液のいずれか1つを銅製金属容器に保管する方法。

11) 過酸化物濃度が所定濃度以下に制御された炭化水素系溶媒、該溶媒に色素を溶解して得られた色素溶液、あるいは回収色素溶液のいずれか1つを不活性ガス雰囲気下で保管する10)に記載の方法。

である。

【0013】

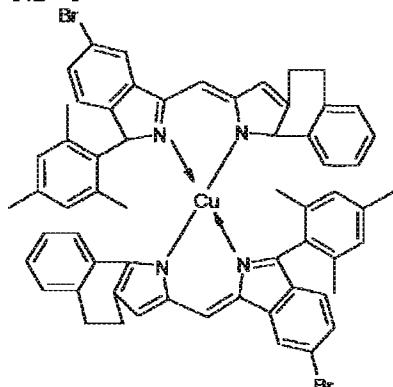
【発明の実施の形態】本発明は、有機色素をスピントート法により成膜するプロセスにおいて、塗布溶剤への水分の混入を極力抑える目的で非極性溶剤を主成分とした塗布溶剤を原則として使用し、同時に過酸化物濃度を制御することにより溶液安定性が格段に改善され、結果、良質の色素膜がスピントート法により形成できるという知見に基づいて完成されたものである。

【0014】以下に、本発明の光情報記録媒体の製造方法について詳細に説明する。本発明では、所望によりアレピットやアリグループの形成された、透明基板上にスピントート法により有機色素を含む記録層を形成するが、この盤用いられる透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリオレフィンなどのプラスチックあるいはガラス等が挙げられ、特にポリカーボネートが量産性の観点から多用される。これらの透明基板表層には、通常サブミクロンオーダーのグループ及びアレピットがらせん状又は同心円状に形成されている。これらの基板表層に存在するグループやアレピットは基板成型時に付与されるのが好ましく、スタンパー原盤を用いての射出成形方法が生産上最も好ましい。また、2P法などにより形成することもできる。グループ形狀は、トラックピッチ0.7μm～2.0μ

防止剤としてBHT 10 ppmを添加したものを用いた。ヨウ素滴定法で定量した過酸化物濃度は1.4 ppmであった。

【0035】

【化2】



(A)

【0036】ここで形成した記録層は80°Cで1時間乾燥処理し、続いてパルザース社製スパッタ装置(CDI-900)を用いて金属反射層として金を厚さ80 nmにスパッタ成膜し、さらにこの金属反射層の上には紫外線硬化樹脂として大日本インキ製のアクリル系樹脂(SD1700)を塗布して紫外線硬化させた後、この上に前記と同様の0.6 mm厚のポリカーボネート製基板を重ね合わせ、JSR製紫外線硬化型ラジカル性接着剤(Z8421H)を塗布し紫外光を照射して貼り合わせ型光記録媒体を作製した。

【0037】この光記録媒体をパルステック工業社製ディスクテスター(DDU-1000、波長=658 nm、NA=0.60)にて線速=3.5 m/sでDVD互換となる8-16変調記録を施した(ベーシック・ストラテジーType 3)。この後、同様にDDU-1000筐体に標準のROM再生光学系(波長=650 nm、NA=0.60)を搭載したディスクテスターにて上記記録部位の信号を再生し、ジッター値を評価した。その際、ボトムジッターを与える記録パワーも同時に評価した。これらの結果について、表1に示す。

【0038】実施例2

10

実施例1における1,2-DMCH色素溶液を銅製容器に1ヶ月間室温で保管した後、過酸化物濃度を同様に評価した。その結果、過酸化物の濃度は1.5 ppm程度にとどまり、過剰な増加は確認されなかった。実施例1と同様にして媒体を作製し、信号評価した。結果を表1に示すが、同様に良好な記録特性が確認された。

【0039】実施例3

実施例1の色素と基板を用い、当該色素を蒸留精製したエチルシクロヘキサン(ECH)とオキシレン(α -Xy)との体積比100:3の混合溶剤に20 g/l濃度に溶解し、溝上膜厚95 nmとなるように回転条件を調整して成膜した。実施例1同様の処方で媒体を作製し、同様に信号評価を行った。なお、定量化した当該溶剤の過酸化物濃度は0.8 ppmであった。結果は表1に示すように良好な記録特性が得られた。なお、この特性は、当該溶液を銅製容器に1ヶ月間密閉保存した溶液からの成膜でも同様に良好な結果を与えた。

【0040】実施例4

前記式(A)のビロメテン系金属色素を蒸留精製したエチルシクロヘキサン(ECH)とメチルシクロヘキサン(MCH)の体積比2:1の混合溶媒に15 g/l濃度になるように溶解し、色素溶液を調製した。当該色素溶液中の過酸化物濃度は0.8 ppmであった。実施例1と同様の基板上に溝上膜厚が85 nmとなるようにスピンドルコート法により記録層を成膜して、実施例1と同様の処方により媒体化し同様の信号評価を行った。結果を表1に示す。

【0041】比較例1

岩谷ガス製の1,2-DMCHを蒸留精製を行わず、且つ、酸化防止剤を添加していない溶剤(過酸化物濃度=27 ppm)を用いた以外は実施例1と全く同じ方法で媒体作製し、信号評価を行った。

【0042】当該溶剤を透明なガラス瓶中で2日間保管した後、過酸化物濃度を測定した結果、6.4 ppmに増加しており、該溶液を用いて作製した記録媒体を同様に評価したところ、記録感度は13 mWとなり、ジッターも13%と悪化していた。

【0043】

【表1】

m、深さ50~250nm、幅200~700nm程度である。

【0015】該透明基板上に成膜される記録層には、記録レーザー光を吸収して熱に変換できる有機色素を含むものであり、光熱変換可能なものであればどのような色素でも原則として使用できるが、未記録部での高い屈折率を有する色素群としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、含金属アゾ系色素、ポルフィリン系色素、含金属ピロメテン系色素などが軒轅に使用される。

これらは上記基板のグループで、通常40~120p. 10. [0017]

m の膜間に成膜される。中でも、塗布溶液への水分溶解

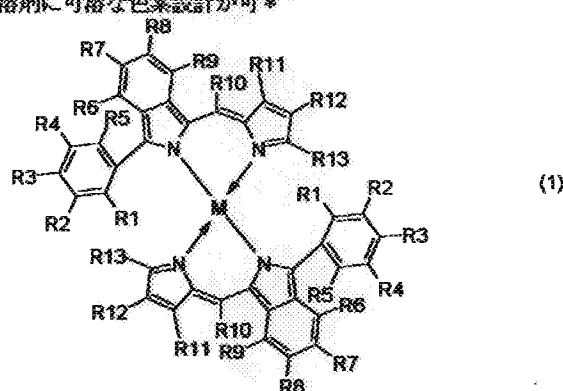
が本質的に回避しうる非毒性溶剤に可溶な色素設計が好*

*能なものとして、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、及び含金属ピロメテン系色素が好ましく、特にCDRを想定した場合にはフタロシアニン系色素が、また、DVDRを想定した場合には、含金属ピロメテン系色素が、それぞれの媒体の記録特性上、最適である。

【0016】ところが、下記一般式（1）で表される含金属ピロメテン系色素の場合、特に過酸化物の影響を受けやすく、容易く分解してしまうことから、溶剤中の過酸化物対策が重要である。

100171

111



【0018】(式中、R1～R13は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素数1～12の置換又は無置換のアルコキシ基、炭素数6～20の置換又は無置換のアリール基を示す、Mは中心金属を示し、ジピロメテン化合物と錯体を形成する能力を有するものであれば特に限定されないが、安定性、光学特性の観点からは、Cu、Co、Mn、Zn、Pdなどの遷移金属から選択されるのが好ましい。)

【0019】また、フタロシアニン系色素の場合には、該色素の熱分解を促進するために各種金属化合物が添加されることがあるが、このような添加剤のない場合、過酸化物の影響を受けやすく、添加する場合よりも過酸化物の割合を厳密に行う必要がある。

【0020】記録層の形成方法としては、通常、スピンドルコート法、スプレーコート法、ロールコート法などの塗布方法で成膜することが可能である。塗布に関しては、基板にダメージを与えない溶剤に色素を溶かした色素溶液を準備し、これを塗布して乾燥させて形成する。中でもスピンドルコート法は、量産性、工程タクトの短縮の点から好ましい。

【0021】このような塗布法に使用される溶剤は、溶剤中の水分濃度を徹底管理する観点から、アルコール系、ケトン系、セロソルブ系、ハロゲン系などの極性溶剤群は良好な溶剤とは言えず、非極性の炭化水素系溶剤を用いることが好ましい。ここで、炭化水素系溶剤とは直鎖若しくは分岐鎖を有した脂肪族炭化水素、直鎖若しくは

※くは分岐したアルキル側鎖を有してもよい脂環式炭化水素、さらには直鎖表示は分岐したアルキル側鎖を有してもよい芳香族炭化水素を意味する。

【0022】記録層を所定の膜厚に均一に成膜するためには、前述したように、溶剤の蒸発速度の制御が重要となる。これらの溶剤では沸点が100°C～150°Cの範囲を探ることが重要となる。ここで、炭素数が小さいと、常温での沸点が低く、蒸気圧が大きいため、例えば、120mmφのディスク基板にスピンドルコート法で記録層を成膜形成するとき、ディスク内・外での膜厚均一性の確保が困難となる場合がある。一方、逆に炭素数が大きくなると、概して沸点が高く、通常のスピンドルコート乾燥条件では溶剤の蒸発除去が困難となり、既に成膜できてもその厚みを確保するのが困難となる場合がある。結果、炭素数で7～9の炭化水素系溶媒からの選択が最適であることがわかった。

【0023】本発明に使用可能な有機溶剤の具体例としては、沸点が100～150℃の範囲にある炭素数7～9の炭化水素系溶剤として、n-ヘプタン、n-オクタン、イソヘプタン、イソオクタン、n-ノナンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、1, 4-ジメチルシクロヘキサン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン、シクロヘクタン、シクロオクタン、シクロノナン等の脂環式炭化水素系溶剤、さらには、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、エチルベンゼン、メチルシレンなどの芳香族溶剤

化水素系溶剤などが挙げられる。

【0024】これらの炭化水素系溶剤は、色素の溶解性向上、蒸発速度の調整などを目的に、単独でも、あるいは2種類以上混合して用いてもよい。例えば、ここで上記の芳香族炭化水素系溶剤類はポリカーボネートやアクリル基板などの透明樹脂基板との相溶性が脂肪族炭化水素溶媒よりも高いため、実質的には主溶媒としては用いずに、主として脂肪族炭化水素系溶剤、脂環式炭化水素系溶剤に色素溶解性の向上等を目的として少量混合させて用いるのが現実的である。

【0025】さらに、本発明者らの精緻且つ詳細な検討によれば、当該炭化水素系溶剤では溶剤中の過酸化物濃度が厳重に管理されることが必要である。ここで、溶剤中の過酸化物とは、過酸化水素、ヒドロ過酸化物、過酸化ジアシル、過酸などをさしており、これらの濃度を溶解する色素が該過酸化物により酸化分解されないような濃度以下に制御されている必要がある。過酸化物濃度の上限は、使用する色素により種々異なり、一概に限定できないが、例えば、DVDR用途のビロメテン系金属錯体色素の場合は過酸化物濃度は好ましくは50 ppm以下、より好ましくは20 ppm以下に制御されていることが望ましく、CDR用途のフタロシアニン系色素の場合には200 ppm以下、フタロシアニン系色素に該色素の熱分解を促進する金属化合物を添加若しくはそのような基を置換基として導入した場合には500 ppm以下に制御されるのが望ましい。

【0026】過酸化物濃度が濃度が所定の濃度より高くなると、溶解させた色素の酸化分解等が加速され、色素溶解安定性が著しく低下している。このため、当該溶液から成膜した色素膜の光学スペクトルには無視できない変化が生じ、記録膜の屈折率、減衰係数の変化をきたし、エラーレート、記録感度、ジッター、変調度などの記録特性の劣化を誘発していた。

【0027】また、溶剤中の過酸化物は、精製蒸留を繰り返し、その精製分を還流処理することでかなり良好に低減できた。

【0028】また、当該溶媒中の経時的な過酸化物増発（濃度増加）を防ぐために、溶媒中に予めヒンダートフェノール類としてBHT、PTBP（*p*-tert-ブチルフェノール）、ヒコフェノールや、ハイドロキノンなどの酸化防止剤を5 ppm以上添加しておくことが望ましい。但し、必要以上の添加は色素膜の記録特性への影響が懸念されるため、25 ppm以下の添加で十分である。

【0029】更に、本発明者らの工程最適化の検討によれば、当該溶剤は鋼製容器に保管することで過酸化物の増加が抑えられることを見出した。また、保管に際しては酸素との接触を極力最小限とするために、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気での溶剤あるいは色素溶液を保管することにより過酸化物の増加を抑えられる。從

って、本発明では、炭化水素溶剤及び色素溶液の保管には鋼製容器あるいは銅で内壁処理した器に窒素封入して密閉し、暗所保管することが推奨される。また、当該溶剤に色素を溶解させた塗布溶液の塗布装置へのセッティングにおいても、望ましくは窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で、若しくは溶液内に窒素を流入させるように工夫することにより、大幅に過酸化物の発生、増加が抑えられ、色素溶液の長期安定性が確保され、良好な成膜を維持することができる。

10 【0030】なお、本発明においては、溶剤及び溶液中に含まれる過酸化物の定量にはヨウ素滴定法によった。具体的には、10%の酢酸を含むイソプロパノール（25～50 ml）にNaI飽和イソプロパノール溶液（10 ml）と被測定用の溶剤試料を5 ml入れる。5分以上加熱還流した後、室温に冷却し、水（5～10 ml）を加え、遊離したヨウ素を0.01 Nのチオ硫酸ナトリウムで滴定する。これにより、過酸化物が誤差0.3%程度で定量できる。

20 【0031】このように形成した記録層の上に金属反射層を形成する。金属反射層としては、読み出しレーザー光の波長に対して高反射率となるものであれば特に限定されないが、好適には金、銀、アルミニウム、白金、ロジウム、パラジウムなどの金属又はこれらの2種以上の合金が用いられる。金属反射層は、通常、スパッタリング法により形成され、50～200 nmの膜厚とするのが好適である。

【0032】さらに、金属反射層の上には、保護層として、通常、紫外線硬化樹脂、特にアクリル系の紫外線硬化樹脂をスピンドルコート法により厚み2～20 μm程度に塗布され、紫外線照射等により硬化形成される。さらに、CDRのように単板形態ディスクの場合には、この保護層上にレーベル等の印刷層を設けても良いし、DVDRのように接着層を介してダミー基板又はシートを貼り合わせた構造を探らせてても良い。

【0033】
【実施例】以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて実施することが可能である。

【0034】実施例1
透明基板として、DVDR用に周期的に蛇行したトラッキング溝（溝深=1.72 nm、溝幅（半値幅）=0.33 μm）を設けた直径120 mm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート製基板を用い、記録層には、下記式

(A) のジビロメテン金属錯体色素を20 g/lの濃度となるように、岩谷ガス製の1,2-ジメチルシクロヘキサン（1,2-DMCH）に溶解し、ろ過した後、前記基板上にスピンドルコート法により溝上膜厚95 nmとなるように回転速度を調整して塗布した。このとき用いた1,2-DMCHは、蒸留精製を重ねた上にさらに酸化

11

12

	有機 色素	塗布溶剤	過酸化物濃度 (ppm)	記録特性	
				記録感度	ジッター
実施例1	(A)	1,2-DMCH + 10ppmBHT	1.4	9.0 mW	7.8 %
実施例2	(A)	上記を1ヶ月 保管	1.5	9.0 mW	7.7 %
実施例3	(A)	ECH+o-Xy (100:3)	0.8	9.0 mW	7.4 %
実施例4	(A)	ECH+MCH (2:1)	0.8	9.5 mW	7.7 %
比較例1	(A)	1,2-DMCH (未精製)	22 64(2日後)	11.0 mW 13.0 mW	10.2 % 13.0 %

【0044】次に、CD-Rでの応用例に関して説明する。特に回収色素の利用に着目して以下の実施例を行った。

【0045】実施例5

下記式(B)のフタロシアニン色素6 gとベンゾイルフェロセン1.32 gを過酸化物濃度が1 ppm以下の1,2-ジメチルシクロヘキサン(1,2-DMCH)に4.0%o-キシレン(o-Xy)を添加した混合溶剤206 mlに溶解し、色素溶液を調製した。この色素溶液の長期安定性を確認するため、室温で空気中、150日間放置試験を行い、その一部を濃縮・乾燥後に再度フタロシアニン色素とベンゾイルフェロセンの混合物粉末を回収した。

【0046】この回収物を、液体クロマトグラフ(日立製、L-5052、カラム:オーブン、L-4200H UV-VISデテクター、L-6000 ポンプ、D-2500 クロマトイントグレーター)を用いてフタロシアニン色素、ベンゾイルフェロセン及び不純物の組成比率を分析した。カラムには昭和電工製「Shodex GPC」、kF-802を使用した。分析条件は、検出波長450 nm、流速1.0 ml/min、光源:タンクスランプ、カラム温度:40°C、溶離液にはテトラヒドロフランを用いた。

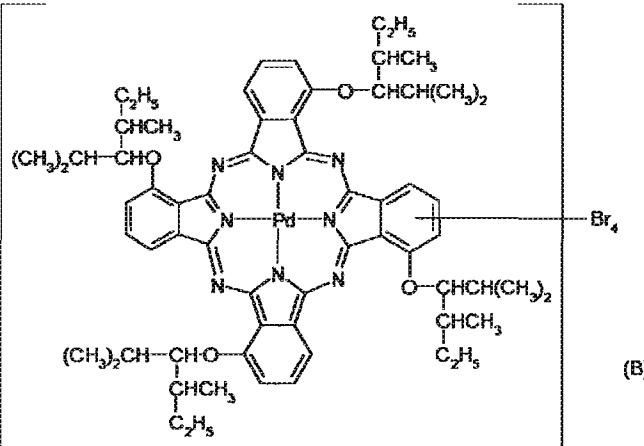
【0047】また、上記組成分析の結果に基づいて、フタロシアニン色素の濃度が2.0 g/lとなるように回収*

*粉末を1,2-ジメチルシクロヘキサン(1,2-DMCH)に4.0%o-キシレン(o-Xy)を添加した混合溶剤50 mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この塗布溶液をスペイラルグループ材の外径120 mm、厚さ1.2 mmのポリカーボネート製基板上に回転速度1500 rpmでスピンドルコートした後、70°C、2時間乾燥を行い、記録層を形成した。次に、この記録層の上に、スパッタ法により厚さ70 nmの銀反射層を形成した。さらにその上に大日本インキ化学工業製紫外線硬化樹脂「SD-1700」をスピンドルコートした後、紫外線照射して硬化させ、厚さ6 μmの保護層を形成しCD-R媒体を作製した。

【0048】上記で得られたCD-R媒体を、三洋電機製CD-Rライター(CD-RW2、レーザー波長780 nm、NA=0.5)を用い、線速14.4 m/sでEFM信号を記録し、パルスティック工業製光ディスク評価装置「DDU-1000」(レーザー波長=781 nm、NA=0.45;市販のCDプレーヤー搭載の光学ヘッド)にて再生したときのエラーレートとジッターをKENWOOD製CDデコーダー「DR-3553」とヒューレットパッカード製モジュレーションドメインアナライザ「53310A」を用いて測定した。

【0049】

【化3】



(B)

【0050】実施例6

実施例5において、長期放置試験で用いた溶媒が過酸化物濃度100 ppmのエチルシクロヘキサンに4.0%o-キシレンを添加した混合溶剤であること以外は、全く同様にして放置試験、組成分析、媒体製造、及び評価を行った。

【0051】比較例2

* 実施例5において、長期放置試験で用いた溶媒が過酸化物濃度900 ppmの1,2-ジメチルシクロヘキサンであること以外は、全く同様にして放置試験、組成分析、媒体製造、及び評価を行った。表2に、長期放置試験の結果を示す。

20 【0052】

* 【表2】

	長期放置試験後の組成比率分析結果		
	フタロシアニン	ベンゾイルフェロセン	不純物
実施例5	81.8%	18.2%	0.0%
実施例6	80.7%	19.0%	0.3%
比較例2	69.3%	14.1%	16.3%

【0053】実施例5、6では、長期放置試験後にも不純物の生成はほとんど認められないが、比較例2の場合

は、不純物が多量に生成していた。次に媒体評価の結果※30 【表3】

	実施例5	実施例6	比較例2
エラーレート(pps)	6.5	8.0	2305.7
3Tピットジッター(ns)	29.9	29.7	52.1
3Tランドジッター(ns)	26.4	26.3	64.3
11Tピットジッター(ns)	21.4	21.7	45.9
11Tランドジッター(ns)	39.5	19.8	33.1

【0055】本発明の方法で作製した媒体は、エラーレート、ジッターともに十分低く、信号特性は良好であった。これに対して比較例2では、エラーレート、ジッターとともに非常に高く、劣悪な信号特性を示した。

【0056】

【発明の効果】有機色素を含む塗布溶液の溶剤中の水分量及び過酸化物濃度を厳密に管理することにより、色素★

★溶液中の有機色素と過酸化物との反応が進行せず、有機色素の分解や変質などが抑制され、不純物が生成し難くなる。その結果、成膜用色素溶液及び色素回収液の長期保存が可能となり、不純物が生成し難いことで、記録膜組成が安定化し、優れた記録特性を有する記録媒体を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 小出 哲裕
千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社
内
(72)発明者 柳町 昌俊
千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社
内
(72)発明者 高橋 英一
千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社
内

(72)発明者 清野 和浩
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
(72)発明者 三沢 伝美
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 FA01 FA12
FA23 FB42 FB45 GA05 GA07
5D029 JA04
5D121 AA01 EE22

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of an optical recording medium, especially the optical recording medium which has a recording layer which contains coloring matter on a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a possible recordable compact disk is called CDR and record has the usual CD-ROM only for playback, and compatibility with playback only once among the disc media which record with light, it is used for many people. Development of a medium recordable also with the digital versatile disc (DVD) which has storage density higher than CD is furthered, and spread is expected for added-a postscript type DVDR from the height of compatibility with DVD-ROM in it. These postscript type medium uses organic coloring matter for the recording layer.

The coloring matter which received the exposure of the laser beam is heated locally, forms a pit by chemical things which it is, and it carries out and are caused for a physical change, such as decomposition, modification, evaporation, and melting, and is enabling record of information.

[0003] By the way, the organic coloring matter concerned usually dissolves in a suitable solvent, and is formed on a substrate by the simple spin coating method. Therefore, selection of the spreading solvent for securing the thickness of a uniform coloring matter film and membranous quality to the spin coating conditions at the time of forming a recording layer, division, and stability is very important.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This inside in the spin coating method of organic

coloring matter as a desirable solvent, Under room temperature environment, by the predetermined coloring matter thickness chosen from the range of 40 nm - 200 nm, when uniform membrane formation of 10% or less of common difference is assumed, it has usually been suitably chosen from a solvent group which satisfies the following item simultaneously also including mixed use.

[0005](1) : which has a proper vapor rate -- : which does not dissolve desirably 120-140 **(2) solubility [.] (3) board of not less than 15 g/l which has proper coloring matter solubility 100-150 ** of boiling points -- usually, The solvent in which transparent resin boards, such as polycarbonate, are used for and a substrate does not dissolve these resin substrates is chosen.

[0006]There was much disclosure of technology which the solvent selection criterion (2) for dissolving more suitably the various organic-coloring-matter materials in which the good characteristic is expected was thought as important especially until now, and paid its attention to it.

[0007]For example, coloring matter solubility is secured to the maximum in the range which does not give a damage to a **** board using a mixed solvent, and the method of forming a uniform coating film is indicated by JP,4-332930,A. The coating method which uses the mixed solvent of a fluorinated alcohol solvent and a fatty alcohol solvent is indicated by JP,11-339334,A in azo dye with the conventionally difficult dissolution. To JP,10-222884,A, unique phthalocyanine dye is formed from a hydroxycarboxylic-acid-ester solvent, and the example which carried out reflectance control is indicated.

[0008]since [appropriate] prolonged solvent stability is [in / it is alike and / these examples] sometimes insufficient, And the big variation to record signal characteristics, such as reflectance, sensitivity, and jitter grace, might occur on it. [the disk which the fault that a stable spin coat film is difficult to get may produce and was produced as a result] [the defect] Thus, in the example of an indication of the conventional coating solvent, there was no reference about the solution stability at the time of dissolving coloring matter, and, naturally there was also no statement of a controlling method.

[0009]Although the manufacturing method which performs coloring matter recovery like JP,2000-70824,A, for example is proposed for the purpose of the reduce manufacturing cost, about the solution stability at the time of carrying out repeated use of the coloring matter repeatedly, it is not taken into consideration at all.

[0010]

[Means for Solving the Problem]According to this invention persons' detailed examination, such faults, When it becomes impossible for contamination with the coating solution/solvent, and moisture which dissolved coloring matter when a solvent which made especially a polar solvent a subject was used to have ignored temporally, and a coating film defect increases and

a nonpolar solvent is used, it obtains and carries out, Mixing or generation of a peroxide is checked in a solvent, it caused fading of coloring matter, and quality of a formed film was spoiled remarkably. When collecting and reusing a coloring matter solution, mixing of a peroxide took place by a recovery process, decomposition reactions, such as organic coloring matter and an additive, were promoted, and coloring matter purity was remarkably reduced at a given degree of a result and recovery.

[0011]As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly based on these cause inquiries, in order to get a good spin coat film stably, It found out that a good spin coat film could be formed over a long period of time by a thing which put into practice management of moisture in solution states, and peroxide concentration and for which storage of the solvent itself and a storing method of a recovered solution are improved further, and this invention was reached.

[0012]That is, this invention is 1. In a manufacturing method of an optical recording medium which has a recording layer containing coloring matter, and a metallic reflective layer at least on a supporting board, A manufacturing method of an optical information recording medium applying and drying a coloring matter solution obtained by dissolving said coloring matter in a solvent which uses as the main ingredients a hydrocarbon system solvent controlled below at prescribed concentration which does not cause oxidative degradation of coloring matter in which peroxide concentration contains said recording layer in a recording layer, and forming membranes.

- 2) A manufacturing method given in 1 forming a recording layer with a spin coat method.
- 3) A manufacturing method given in 1 using a solvent which uses a hydrocarbon system solvent of the carbon numbers 7-9 as the main ingredients, or 2.
- 4) A manufacturing method given in either of 1 thru/or 3 by which carries out **** processing of the part for the refining, and said peroxide concentration is controlled below at prescribed concentration after said hydrocarbon system solvent repeats refining distillation.
- 5) A manufacturing method given in either of 1 thru/or 4, wherein an antioxidant uses a solvent added not less than 5 ppm 25 ppm or less.
- 6) A manufacturing method given in either of 2 thru/or 5 which collects and reuses a coloring matter solution of a surplus in the case of membrane formation by said spin coat method.
- 7) A manufacturing method given in either of 1 thru/or 6, wherein coloring matter used for said recording layer is chosen from a PIROMETEN system metal complex and controls said peroxide concentration to 50 ppm or less.
- 8) A manufacturing method given in either of 1 thru/or 6 which coloring matter used for said recording layer is phthalocyanine system coloring matter, and is characterized by controlling said peroxide concentration to 200 ppm or less.
- 9) Coloring matter used for said recording layer is phthalocyanine system coloring matter, and

what introduced metallic compounds which promote a pyrolysis of this phthalocyanine dye as a substituent of addition or phthalocyanine is used, A manufacturing method given in either of 1 thru/or 6 controlling said peroxide concentration to 500 ppm or less.

10) How to keep any one of a coloring matter solution in which peroxide concentration of a statement was obtained by either 1 thru/or 9 by dissolving coloring matter in a hydrocarbon system solvent and this solvent which were controlled below at prescribed concentration, or the recovery coloring matter solutions to copper metal vessels.

11) A method given in 10 which keeps any one of a coloring matter solution in which peroxide concentration was obtained by dissolving coloring matter in a hydrocarbon system solvent and this solvent which were controlled below at prescribed concentration, or the recovery coloring matter solutions under an inert gas atmosphere.

It comes out.

[0013]

[Embodiment of the Invention]in the process in which this invention forms organic coloring matter with a spin coat method, The spreading solvent which used the nonpolar solvent as the main ingredients in order to suppress mixing of the moisture to a spreading solvent as much as possible is used in principle, by controlling peroxide concentration simultaneously, solution stability is markedly alike and is improved -- a result -- a good coloring matter film -- a spin coat method -- it can form -- saying -- knowledge -- being based -- completing -- having .

[0014]Below, the manufacturing method of the optical information recording medium of this invention is explained in detail. Although the recording layer which contains organic coloring matter with a spin coat method is formed in this invention on the transparent substrate in which the pre pit and the pregroove were formed by the request, Under the present circumstances, as construction material of the transparent substrate used, a plastic or glass, such as polycarbonate, poly methyl methacrylate, and polyolefine, etc. is mentioned, and especially polycarbonate is used abundantly from a viewpoint of mass production nature. The groove and pre pit of a submicron order are spiral on these transparent substrate surfaces, or are usually formed in them at concentric circle shape. As for the groove which exists in these substrate surfaces, or a pre pit, being given at the time of substrate molding is preferred, and their injection molding method using stamper original recording is the most preferred on production. It can also form by the 2P method etc. Groove shape is 50-250 nm in track pitch 0.7micrometer-2.0micrometer and depth, and about 200-700 nm in width.

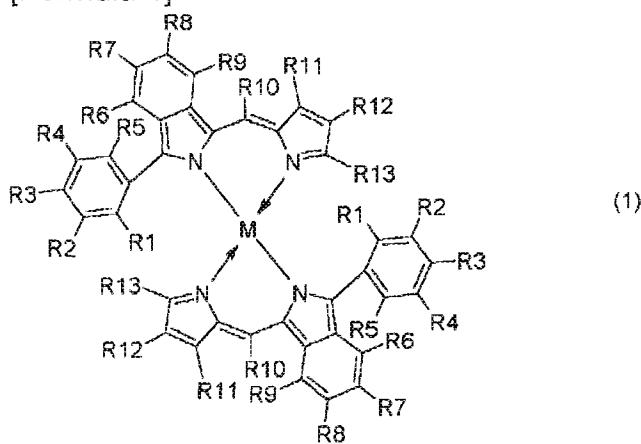
[0015]The organic coloring matter which absorbs recording laser light and can be changed into heat is included, if light-and-heat conversion is possible to the recording layer formed on this transparent substrate, can use any coloring matter for it in principle, but. As a coloring matter group which has a high refractive index in the non-Records Department, cyanine dye, phthalocyanine system coloring matter, metal-containing azo dye, porphyrin system coloring

matter, metal-containing pyromethenic pigment, etc. are used suitably. These are usually formed on the groove of the above-mentioned substrate at 40-120-nm thickness. Especially as a thing in which a coloring matter design meltable to the nonpolar solvent which the moisture dissolution to a spreading solvent can avoid intrinsically is possible, Phthalocyanine system coloring matter, porphyrin system coloring matter, and metal-containing pyromethenic pigment are preferred, and when especially CDR is assumed and phthalocyanine system coloring matter assumes DVDR again, metal-containing pyromethenic pigment is the optimal on the recording characteristic of each medium.

[0016]However, since it is easy to receive especially the influence of a peroxide in the case of the metal-containing pyromethenic pigment expressed with a following general formula (1), and I am **-easy and it decomposes, the measure against a peroxide in a solvent is important.

[0017]

[Formula 1]



[0018](R1-R13 show respectively an aryl group which is not replaced [substitution of an alkoxy group which is not replaced / substitution of an alkyl group which is not replaced / substitution of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon numbers 1-12, or /, and the carbon numbers 1-12, or /, and the carbon numbers 6-20, or] independently among a formula.) M shows a central metal, especially if it has the capability to form a JIPIRO methene compound and a complex, it will not be limited, but from a viewpoint of stability and an optical property, it is preferred to be chosen from transition metals, such as Cu, Co, Mn, Zn, and Pd.

[0019]When in the case of phthalocyanine system coloring matter various metallic compounds may be added in order to promote a pyrolysis of this coloring matter, but there is no such additive agent, it is easy to be influenced by a peroxide and it necessary to control a peroxide strictly rather than a case where it adds.

[0020]As a formation method of a recording layer, it is usually possible to form membranes with coating methods, such as a spin coat method, a spray coating method, and the roll coat method. About spreading, prepare a coloring matter solution which melted coloring matter for a

solvent which does not give a damage to a substrate, and apply this, and it is made to dry, and forms. A spin coat method is especially preferred from a point of shortening of mass production nature and a process baton.

[0021]It is preferred for polar-solvents groups, such as an alcohol system, a ketone system, a cellosolve system, and a halogen system, not to be said to be a good solvent, but to use a hydrocarbon system solvent of non-polarity from a viewpoint to which a solvent used for such an applying method carries out thorough management of the moisture concentration in a solvent. Here, a hydrocarbon system solvent means alicyclic hydrocarbon which may have aliphatic hydrocarbon with a straight chain or branched chain, a straight chain, or the branched alkyl side chain, and aromatic hydrocarbon which may have further the alkyl side chain with which a straight chain tacit branched.

[0022]In order to form a recording layer uniformly to predetermined thickness, as mentioned above, control of a vapor rate of a solvent becomes important. In these solvents, the boiling point becomes important [taking a range which are 100 ** - 150 **]. Here, since the boiling point in ordinary temperature is low and steam pressure is large when a carbon number is small, when carrying out membrane formation formation of the recording layer with a spin coat method at a disc substrate of 120 mmphi, reservation of thickness uniformity in disk inner and outside may become difficult, for example. On the other hand, if a carbon number becomes large conversely, generally, by the usual spin coat drying condition, the boiling point is high, and evaporative removal of a solvent becomes difficult, and even if it can form membranes, it may become difficult to secure the thickness. It turned out with a result and a carbon number that selection from a hydrocarbon system solvent of 7-9 is the optimal.

[0023]As an example of an organic solvent usable to this invention, As a hydrocarbon system solvent of the carbon numbers 7-9 which have the boiling point in a range which is 100-150 **, Aliphatic hydrocarbons, such as n-heptane, n-octane, isoheptane, isoctane, and n-nonane, A methylcyclohexane, ethylcyclohexane, propylcyclohexane, 1,2-dimethylcyclohexane, 1,4-dimethylcyclohexane, Aromatic hydrocarbons solvents, such as alicyclic hydrocarbon system solvents, such as 1,2,4-trimethylcyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, and cyclononane, and also toluene, p-xylene, o-xylene, ethylbenzene, and Metz Tschirren, etc. are mentioned.

[0024]For the purpose of soluble improvement in coloring matter, adjustment of a vapor rate, etc., these hydrocarbon system solvents may be independent, or two or more kinds may be mixed and they may be used. For example, since the above-mentioned aromatic hydrocarbons solvents have compatibility higher than an aliphatic series system hydrocarbon solvent with transparent resin boards, such as polycarbonate and an acrylic substrate, here, It is realistic to mix aliphatic hydrocarbons and an alicyclic hydrocarbon system solvent in small quantities for the purpose of improvement in coloring matter solubility, etc., and to mainly use for them, without using as a main solvent substantially.

Tran
Dense
Me, sty

[0025]According to this invention persons' minute and detailed examination, in the hydrocarbon system solvent concerned, it is required to manage peroxide concentration in a solvent severely. Here, it needs to be controlled below at concentration that oxidative degradation of the coloring matter which hydrogen peroxide, a hydronium peroxide, hyperoxidation diacyl, a peroxy acid, etc. are very, and dissolves such concentration is not carried out to a peroxide in a solvent with this peroxide. Although a maximum of peroxide concentration changes variously with coloring matter to be used and it cannot generally limit, In the case of PIROMETEN system metal complex coloring matter of a DVDR use, preferably peroxide concentration For example, 50 ppm or less, When to be more preferably controlled by 20 ppm or less is desirable and it is phthalocyanine system coloring matter of a CDR use, 200 ppm or less, When addition or such a basis is introduced for metallic compounds which promote a pyrolysis of this coloring matter to phthalocyanine system coloring matter as a substituent, to be controlled by 500 ppm or less is desirable.

[0026]If peroxide concentration becomes higher than concentration predetermined in concentration, oxidative degradation etc. of coloring matter in which it was made to dissolve will be accelerated, and coloring matter solution stability will fall remarkably. For this reason, change which cannot be disregarded arose in an optical spectrum of a coloring matter film which formed membranes from the solution concerned, change of a refractive index of record film and a damping coefficient was caused, and degradation of the recording characteristic of an error rate, recording sensitivity, a jitter, a modulation factor, etc. was induced.

[0027]A peroxide in a solvent repeated refining distillation and has reduced it quite good by carrying out reflux treatment of the part for the refining.

[0028]In order to prevent a temporal peroxide extra train (concentration increase) in the solvent concerned, it is desirable to add BHT, PTBP (p-tert-butylphenol), HIKOFE Norian, and not less than 5 ppm of antioxidants, such as hydroquinone, as hinder TOFE Norians beforehand in a solvent. However, in order to be anxious about influence of a recording characteristic on a coloring matter film, addition of 25 ppm or less is enough as addition more than needed.

[0029]According to examination of process optimization of this invention persons, the solvent concerned found out that an increase in a peroxide was suppressed by keeping it in copper containers. In order to make contact with oxygen into the minimum as much as possible when keeping it, an increase in a peroxide is suppressed by keeping a solvent or a coloring matter solution in an inert gas atmosphere of nitrogen, argon, etc. Therefore, in this invention, storage of a hydrocarbon solvent and a coloring matter solution is recommended carrying out nitrogen enclosure, sealing in a vessel which carried out wall processing, and carrying out dark place storage with copper containers or copper. Also in setting to a coater of a coating solution in which the solvent concerned was made to dissolve coloring matter, desirably under inert gas atmospheres, such as nitrogen gas, Or by devising so that nitrogen may be made to flow in a

solution, generating of a peroxide and an increase are suppressed substantially, the long-term stability of a coloring matter solution is secured, and good membrane formation can be maintained.

[0030]In this invention, it was based on an iodometric titration flow method at a fixed quantity of a peroxide contained in a solvent and a solution. isopropanol (25-50 ml) which specifically contains 10% of acetic acid -- a NaI saturated isopropanol solution (10 ml) and under test -- 5 ml of solvent thought of business is paid. After carrying out heating flowing back 5 minutes or more, it cools to a room temperature and iodine which added and separated water (5-10 ml) is titrated with sodium subsulfite of 0.01N. Thereby, a peroxide is made in fixed quantity with about 0.3% of an error.

[0031]A metallic reflective layer is formed on a recording layer formed in this way. Especially if it becomes high reflectance to wavelength of a read-out laser beam as a metallic reflective layer, it will not be limited, but metal, such as gold, silver, aluminum, platinum, rhodium, and palladium, or two or more sorts of these alloys are used suitably. It is preferred for a metallic reflective layer for it to be formed of sputtering process and to usually consider it as 50-200-nm thickness.

[0032]On a metallic reflective layer, as a protective layer, ultraviolet curing resin, especially acrylic ultraviolet curing resin are applied with a spin coat method by about 2-20 micrometers in thickness, and curing formation is usually carried out by UV irradiation etc. Printing layers, such as a label, may be provided on this protective layer, and structure which pasted a dummy substrate or a sheet together via a glue line like DVDR may be made to take like CDR in the case of a single plate gestalt disk.

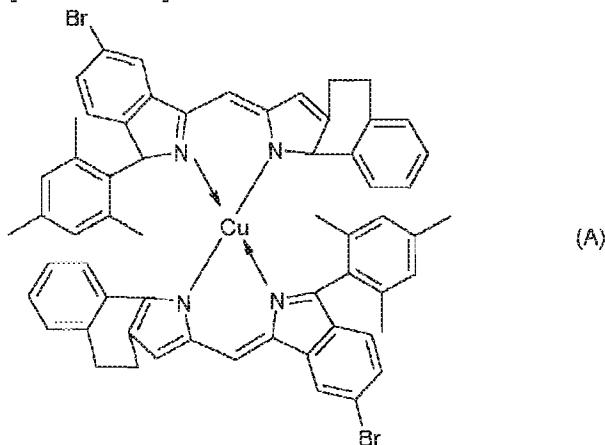
[0033]

[Example]It is possible to carry out hereafter, unless this invention is not limited only to these examples and exceeds the gist although this invention is concretely explained with reference to an example.

[0034]Tracking grooves which moved in a zigzag direction periodically in DVDR as example 1 transparent substrate (groove depth = 172 nm) Flute width (half breadth) = 0.33 micrometer using the formed substrate made from polycarbonate (120 mm in diameter, and 0.6 mm in thickness) to a recording layer. After dissolving in 1,2-dimethylcyclohexane made from Iwatani gas (1, 2-DMCH) and filtering the JIPIRO methene metal complex coloring matter of a following formula (A) so that it may become the concentration of 20 g/l, revolving speed was adjusted and applied on said substrate so that it might become 95 nm of Mizogami thickness with a spin coat method. What repeated distillation refining and also added BHT10ppm as an antioxidant further was used for 1 and 2-DMCH used at this time. The bottom was 1.4 ppm in peroxide concentration in fixed quantity in the iodometric titration flow method.

[0035]

[Formula 2]



[0036] The recording layer formed here carries out [for 1 hour] a drying process and carries out weld slag membrane formation of the gold as a metallic reflective layer at 80 nm in thickness using the sputter device by a balzers company (CDI-900) continuously at 80 **, After applying and carrying out ultraviolet curing of the acrylic Dainippon Ink resin (SD1700) as ultraviolet curing resin on this metallic reflective layer furthermore, The substrate made from polycarbonate of the 0.6-mm thickness same besides as the above was piled up, the product ultraviolet curing type radical character adhesives made from JSR (Z8421H) were applied, it irradiated with ultraviolet radiation, and the bonding type optical recording medium was produced.

[0037] 8-16 abnormal-conditions record which serves as compatibility with DVD by linear velocity =3.5 m/s in this optical recording medium with the Pulstec Industrial disk tester (DDU-1000, wavelength = 658 nm, NA=0.60) was given (basic strategy Type3). Then, the signal of the above-mentioned record part was played with the disk tester which carries a standard ROM regenerated light study system (wavelength = 650 nm, NA=0.60) in DDU-1000 case similarly, and the jitter value was evaluated. The record power which gives a bottom jitter was also simultaneously evaluated at that time. These results are shown in Table 1.

[0038] After keeping 1 in example 2 Example 1, and a 2-DMCH coloring matter solution at a room temperature for one month in copper containers, peroxide concentration was evaluated similarly. The concentration of the peroxide remained in about 1.5 ppm, and the result did not check the superfluous increase. The medium was produced like Example 1 and signal evaluation was carried out. Although the result was shown in Table 1, the good recording characteristic was checked similarly.

[0039] It dissolved in the partially aromatic solvent of the volume ratio 100:3 of ethylcyclo HEKISANN (ECH) and o-xylene (o-Xy) which carried out distillation refining of the coloring matter concerned at 20-g/l concentration using the coloring matter and the substrate of example 3 Example 1, and the rotation condition was adjusted and membranes were formed

so that it might become 95 nm of Mizogami thickness. The medium was produced by the same formula as Example 1, and signal evaluation was performed similarly. The peroxide concentration of the quantified solvent concerned was 0.8 ppm. As for the result, as shown in Table 1, the good recording characteristic was acquired. The membrane formation from the solution in which this characteristic carried out sealing preservation of the solution concerned for one month at copper containers gave the good result similarly.

[0040]It dissolved in the mixed solvent of the volume ratio 2:1 of the ethylcyclohexane (ECH) which carried out distillation refining of the PIROMETEN system metal coloring matter of the example 4 aforementioned type (A), and a methylcyclohexane (MCH) so that it might become 15-g/l concentration, and the coloring matter solution was prepared. The peroxide concentration in the coloring matter solution concerned was 0.8 ppm. The recording layer was formed with the spin coat method so that the Mizogami thickness might be set to 85 nm on the same substrate as Example 1, and it medium-ized by the same formula as Example 1, and same signal evaluation was performed. A result is shown in Table 1.

[0041]Except having used the solvent (peroxide concentration = 27 ppm) which does not perform distillation refining for 1 made from comparative example 1 Iwatani gas, and 2-DMCH, and has not added the antioxidant, medium production was carried out by the completely same method as Example 1, and signal evaluation was performed.

[0042]After keeping the solvent concerned for two days in a transparent glass bottle, as a result of measuring peroxide concentration, it was increasing to 64 ppm, and when the recording medium produced using this solution was evaluated similarly, recording sensitivity was set to 13 mW and the jitter was also getting worse with 13%.

[0043]

[Table 1]

	有機 色素	塗布溶剤	過酸化物濃度 (ppm)	記録特性	
				記録感度	ジッター
実施例1	(A)	1,2-DMCH + 10ppmBHT	1.4	9.0 mW	7.8 %
実施例2	(A)	上記を1ヶ月 保管	1.5	9.0 mW	7.7 %
実施例3	(A)	ECH+o-Xy (100:3)	0.8	9.0 mW	7.4 %
実施例4	(A)	ECH+MCH (2:1)	0.8	9.5 mW	7.7 %
比較例1	(A)	1,2-DMCH (未精製)	27 64(2日後)	11.0 mW 13.0 mW	10.2 % 13.0 %

[0044]Next, the application in CDR is explained. The following examples were performed

especially paying attention to use of recovery coloring matter.

[0045] The phthalocyanine dye 6g and 1.32 g of benzoylferrocene of example 5 following formula (B) were dissolved in 206 ml of partially aromatic solvents in which peroxide concentration added o-xylene (o-Xy) 4.0% to 1 ppm or less of 1,2-dimethylcyclohexane (1,2-DMCH), and the coloring matter solution was prepared. In order to check the long-term stability of this coloring matter solution, the shelf test was done for 150 days among the air at the room temperature, and the mixed powder end of phthalocyanine dye and benzoylferrocene was again collected for that part after concentration / desiccation.

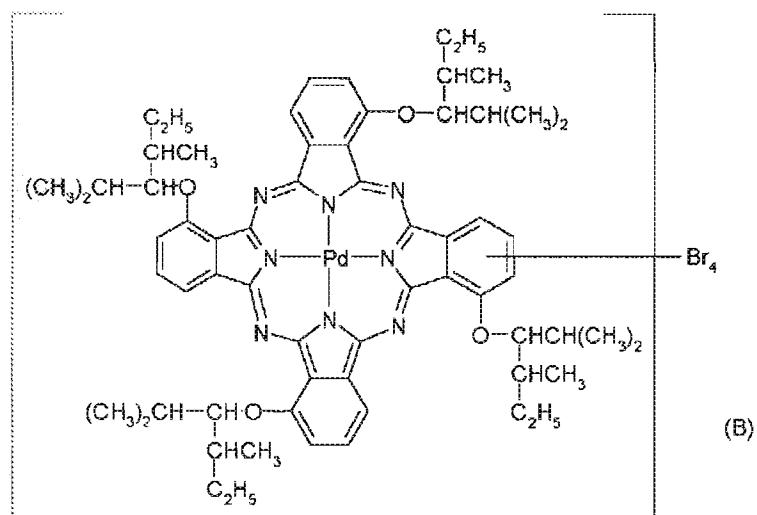
[0046] About this salvaged material, it is a liquid chromatograph (the Hitachi make, L-5052, a column:). [and] L-4200H A UV-VIS detector and L-6000 A pump and D-2500 The composition ratio of phthalocyanine dye, benzoylferrocene, and an impurity was analyzed using the chromatography integrator. "Shodex GPC" by Showa Denko and kF-802 were used for the column. The analysis condition used the tetrahydrofuran for the detection wave length of 450 nm, rate-of-flow 1.0 ml/min, a light source:tungsten lamp, column temperature:40 **, and an eluate.

[0047] Based on the result of the above-mentioned component analysis, recovery powder was dissolved in 50 ml of partially aromatic solvents which added o-xylene (o-Xy) 4.0% to 1,2-dimethylcyclohexane (1,2-DMCH) so that the concentration of phthalocyanine dye might be 20 g/l, and the coating solution was prepared. After carrying out the spin coat of this coating solution with the revolving speed of 1500 rpm on the substrate made from polycarbonate (the outer diameter of 120 mm with a spiral groove, and 1.2 mm in thickness), 70 ** and 2-hour desiccation were performed and the recording layer was formed. Next, the 70-nm-thick silver reflecting layer was formed by the sputtering technique on this recording layer. After carrying out the spin coat of the Dainippon Ink & Chemicals ultraviolet curing resin "SD-1700" on it furthermore, carry out UV irradiation, it was made to harden, the 6-micrometer-thick protective layer was formed, and the CD-R medium was produced.

[0048] About the CD-R medium obtained above, it is the SANYO Electric CD-R writer (the CD-RW2. laser wavelength of 780 nm). An EFM signal is recorded by linear velocity 14.4 m/s using NA=0.5, Pulstec Industrial optical disc evaluation system "DDU-1000" (laser wavelength = 781 nm) NA=0.45; an error rate and a jitter when it reproduced in the optical head of commercial CD player loading were measured using the CD decoder made from KENWOOD "DR-3553", and the Hewlett Packard modulation domain analyzer "53310A."

[0049]

[Formula 3]



(B)

[0050] In example 6 Example 5, a shelf test, a component analysis, medium manufacture, and evaluation were completely performed in a similar manner except the solvent used by the long-term shelf test being the partially aromatic solvent which added o-xylene 4.0% to ethylcyclohexane with a peroxide concentration of 100 ppm.

[0051] In comparative example 2 Example 5, a shelf test, a component analysis, medium manufacture, and evaluation were completely performed in a similar manner except the solvent used by the long-term shelf test being 1,2-dimethylcyclohexane with a peroxide concentration of 900 ppm. The result of a long-term shelf test is shown in Table 2.

[0052]

[Table 2]

	長期放置試験後の組成比率分析結果		
	フタロシアニン	ベンゾイルフェロセン	不純物
実施例5	81.8%	18.2%	0.0%
実施例6	80.7%	19.0%	0.3%
比較例2	89.5%	14.1%	16.3%

[0053] In Examples 5 and 6, although most generation of the impurity was not accepted after the long-term shelf test, when it was the comparative example 2, the impurity was generating so much. Next, the result of medium evaluation is shown in Table 3.

[0054]

[Table 3]

	実施例5	実施例6	比較例2
エラーレート(cps)	6.5	6.0	2305.7
3Tピットジッター(ns)	29.9	29.7	52.1
3Tランドジッター(ns)	26.4	26.3	64.3
11Tピットジッター(ns)	21.4	21.7	45.9
11Tランドジッター(ns)	20.5	19.8	33.1

[0055]The signal characteristic was good low enough [the medium produced by the method of this invention / an error rate and a jitter]. On the other hand, according to the comparative example 2, the error rate and the jitter were very high and showed the inferior signal characteristic.

[0056]

[Effect of the Invention]The reaction of the organic coloring matter in the inside of a coloring matter solution and a peroxide does not advance, but decomposition, deterioration, etc. of organic coloring matter are controlled, and it becomes difficult to generate an impurity by managing strictly the moisture content and peroxide concentration in the solvent of the coating solution containing organic coloring matter. As a result, the mothball of the coloring matter solution for membrane formation and coloring matter recovering liquid became possible, and it became possible to provide the recording medium which has the recording characteristic which was stable and was excellent in being hard to generate an impurity. [of the record film presentation]

[Translation done.]